

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE
SERVICE
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 48.997

N° 1.467.732

Classification internationale :

C 08 g

Procédé de préparation de résines pigmentées à haut poids moléculaire. (Invention : Wolf-Diether HAHN.)

Société dite : METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT résidant en République Fédérale d'Allemagne.

Demandé le 9 février 1966, à 15^h 18^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 19 décembre 1966.

(*Bulletin officiel de la Propriété industrielle*, n° 4 du 27 janvier 1967.)

(*Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 3 juin 1965,
sous le n° M 65.461, au nom de la demanderesse.*)

La pigmentation de polycondensats à haut poids moléculaire par mélange de ces polycondensats, par exemple, à l'état de petits morceaux des « copeaux », avec un pigment finement broyé, suivi de la fusion des copeaux revêtus de manière connue en soi d'une filtration et d'un filage en filaments, est connue. On sait également qu'on peut par exemple mélanger des polyesters à haut point de fusion à l'état de copeaux avec de la poudre de pigment et chauffer ensuite, ce qui provoque une meilleure répartition et une pénétration du pigment dans la résine synthétique. On parvient également à une répartition particulièrement fine du pigment sur les copeaux lorsqu'on revêt ces derniers par une dispersion de pigment dans des solvants organiques auxquels on ajoute comme liant des résines synthétiques solubles filmogènes, par exemple des polyesters ou des copolymères. Le solvant organique est ensuite évaporé. On a également déjà proposé de pigmenter le produit de polycondensation déjà formé, par exemple en filaments, en opérant par imprégnation des filaments à l'aide d'une dispersion de pigment dans l'eau ou dans des liquides organiques contenant des additifs spéciaux pour fixer le pigment sur les fibres et séchage subséquent à température élevée.

Lorsqu'on mélange à sec des copeaux avec une poudre de pigment il est difficile de revêtir uniformément les copeaux d'une mince couche de pigment. Dans la plupart des cas, les copeaux contiennent des fractions plus ou moins fortes de particules de pigments agglomérées. Ce détail constitue un inconvénient car lorsqu'on refond les copeaux et qu'on les forme, par exemple en filaments, on bouche facilement les filières. Le risque d'obtenir des produits à pigmentation non uniforme est grand. Ce risque est encore accentué lorsqu'on chauffe les copeaux revêtus de pigment, pour assurer

une meilleure répartition de ce dernier. En raison de la dimension non uniforme des copeaux et par conséquent de leur capacité calorifique irrégulière on obtient des particules de résine synthétique qui, selon leur grosseur, sont entièrement fondues, partiellement fondues ou même non-fondues. Par suite, les particules de pigment pénètrent profondément, en partie ou pas du tout dans la résine synthétique, ce qui conduit également à des produits finals pigmentés non-uniformément.

Lorsqu'on revêt des polycondensats en petits morceaux ou des copeaux par des pigments dispersés dans l'eau ou les liquides organiques on se heurte à l'inconvénient que de nombreux polycondensats sont gonflés par des solvants. Les dernières traces de l'agent dispersant sont également difficiles à éliminer dans un séchage intensif. Ce détail est également un inconvénient car les résidus de solvant peuvent donner lieu à des colorations du polycondensat et nuire en outre à leur stabilité. Lorsqu'on refond le polycondensat en petits morceaux pour préparer des filaments par exemple, les résidus d'agents dispersants sont d'autant plus gênants qu'ils contribuent entre autres à enrichir l'atmosphère en eau ou en solvants inflammables.

Dans la plupart des cas les dispersions de pigment utilisées pour la pigmentation des copeaux par exemple contiennent en outre des liants dissous, fréquemment des résines synthétiques qui provoquent une meilleure adhérence du pigment sur le polycondensat. Ce détail constitue encore un certain risque car il est connu que de nombreux liants ne sont pas compatibles avec de nombreux polycondensats. C'est le cas par exemple pour les copolymères du caprolactame qui sont par exemple incompatibles avec le téraphthalate de polyéthylène. En conséquence il n'est pas possible d'obtenir des masses fondues homogènes lorsqu'on veut traiter par

7 210024 7 ◆

Prix du fascicule : 2 francs

exemple des copeaux de téraphthalate de polyéthylène avec des dispersions de pigment contenant par exemple des copolyamides dissoutes dans l'alcool. Mais justement les masses fondues homogènes sont indispensables pour une opération correcte de filage. La pigmentation des fibres ou filaments finis à l'aide de dispersions de pigments présente l'inconvénient que, malgré l'addition d'agents spéciaux de fixation, les pigments adhèrent mal à la surface extérieure et peuvent tomber, seuls ou sous des secousses. Le séchage implique dans la plupart des cas un traitement à la chaleur dans lequel les produits auxiliaires utilisés, par exemple des agents épaisseurs comme les alginates, les émulsifiants, etc., sont dégradés et peuvent donner lieu à des colorations.

L'invention s'est donnée pour but l'élimination des inconvénients décrits ci-dessus.

L'invention concerne un procédé pour préparer des résines pigmentées à haut poids moléculaire, procédé dans lequel on met la résine synthétique sous forme de fibres ou de filaments, on la soumet ensuite à une division physique et on la mélange avec un pigment à l'état de fine division le polymère étant divisé physiquement en particules de dimensions comprises entre 0,05 et 0,5 mm, de préférence de dimension égale à 0,1 mm, mélangé avec le pigment et conduit ensuite dans un appareillage de fusion connu en soi.

On utilise comme pigments, dans le cadre de l'invention, des pigments en minéraux, métalliques et/ou organiques.

Comme pigments minéraux on peut utiliser par exemple l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc, le sulfure de cadmium, le lithopone, l'oxyde de fer, l'oxyde de chrome, le noir de fumée; comme pigments métalliques on peut utiliser la poudre de plomb ou la poudre de zinc par exemple, et comme pigments organiques les phthalocyanines entre autres.

Dans un mode de réalisation particulier de l'invention on utilise des pigments fluorescents, éventuellement en mélange avec d'autres pigments tels que l'oxyde de titane.

Conformément à l'invention, on utilise de préférence comme résines synthétiques des polycondensats linéaires fibrogènes, par exemple du téraphthalate de polyéthylène glycol et les polyamides linéaires telles que le polycaprolactame, le polyhexaméthylène adipamide, la polyundécanamide et/ou le polyalaurolactame.

Selon l'invention, la division physique de la résine synthétique et son mélange avec les pigments sont effectués dans l'air et/ou en atmosphère de gaz inerte.

Une autre caractéristique de l'invention réside en ce que le polymère divisé physiquement contient encore, en dehors des pigments d'autres additifs,

par exemple des azurants optiques, des stabilisants à la chaleur et/ou à la lumière, des agents ignifugeants, ainsi que des matières de charge ou des agents d'étirage.

Conformément à l'invention on peut également préparer d'abord un concentré avec la résine synthétique divisée physiquement et les pigments et ajouter ce concentré au polymère à pigmenter, lui-même divisé physiquement.

Le procédé de l'invention présente l'avantage que la dimension de particules comparable du polymère divisé physiquement et du pigment destiné à être mélangé avec lui évite pratiquement complètement les agglomérations et les formations de grumeaux de pigments sur la surface extérieure des particules de résine synthétique. La refonte du mélange s'effectue sans difficulté et les produits finals obtenus, par exemple les filaments, n'exigent aucune opération de séchage. La fine répartition du pigment dans le haut polymère évite, dans le cours des transformations en fibres par exemple, les obstructions de tuyères, de pompes, de filtres, etc. et les incidents sont rares. On obtient des produits finals, par exemple des fibres et des filaments, qui se distinguent par une répartition homogène du pigment dans le polymère. On ne note pas d'effet de séparation entre la résine et le pigment. Le produit final d'autre part ne contient aucune substance étrangère, contrairement par exemple à ce qui était le cas dans les procédés antérieurs de pigmentation à l'aide de dispersions aqueuses ou organiques de pigments. Ces substances étrangères peuvent, comme on le sait, amoindrir les propriétés d'utilisation des produits finals pigmentés, par exemple la résistance à l'eau, aux agents chimiques et la stabilité à la lumière. On notera en outre que certains des véhicules ou « carriers » usuels ajoutés aux dispersions de pigments sont toxiques, ont une odeur ou sont difficiles à éliminer de la fibre. Certains présentent l'inconvénient de se volatiliser à l'opération de fusion.

Le procédé de l'invention est intéressant du point de vue économique car il est d'une exécution facile, il permet un mode de travail continu et n'exige pas d'installation compliquée par exemple d'installation d'évacuation de solvants toxiques ou inflammables, de colonne de distillation pour la récupération des solvants ou dispersants, ni de produits auxiliaires coûteux tels que des agents mouillants, émulsifiants, fixants, etc.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples les indications de parties et de % s'entendent en poids, sauf indication contraire.

Exemple 1. — Dans une extrudeuse de laboratoire on fond des copeaux de téraphthalate de polyéthylène glycol du commerce, de dimensions 3 × 3 × 3 mm, et on injecte au travers d'une filière à 24 orifices réparties régulièrement sur le diamètre de la filière

qui est de 200 mm. Les filaments obtenus ont des diamètres de 0,1 à 0,3 mm environ.

Les rubans de filaments obtenus de cette manière sont envoyés en continu sur un dispositif de reprise puis de ce dernier sur un dispositif de coupe qui découpe le ruban de filaments en morceaux de 0,5 à 1 mm de longueur. Dans cette opération, le fait que les filaments sortent irrégulièrement du dispositif de filage et collent partiellement n'a pas d'importance.

Le polyester en fine division ainsi obtenu est mélangé avec 10 g d'oxyde de titane pour 90 g de polyester et conservé dans un silo de 20 litres de capacité. A partir de ce silo on préleve au moyen d'un distributeur à vibrations un courant d'environ 500 g/h du mélange qu'on introduit dans une extrudeuse où il est transformé en un filament de 4 mm de diamètre.

La répartition et la concentration du pigment dans ce fil a été déterminé par calcination; on a constaté qu'entre le début et la fin du chargement la concentration en pigment était pratiquement uniforme. Il ne s'est donc produit aucune séparation entre le pigment et le polyester.

A titre comparatif on a mélangé de la manière usuelle des copeaux de polyester du commerce, de dimensions $3 \times 3 \times 3$ mm, on a conservé dans un silo, on a introduit dans l'extrudeuse et formé en un filament de 4 mm de diamètre. Ce filament a été analysé comme décrit ci-dessus.

Entre le début et la fin du chargement, on a constaté de très grandes différences dans la concentration du pigment. Cette concentration passe d'une valeur initiale de 10 % à une valeur supérieure à 25 % pour retomber à environ 2 % vers la fin. Il se produit donc une forte séparation entre le pigment et les copeaux. Par suite, le filament qui quitte l'extrudeuse contient le pigment réparti d'une manière très irrégulière.

Exemple 2. — On découpe un ruban de filament de téraphthalate de polyéthylène glycol obtenu comme décrit dans l'exemple 1 et on mélange soigneusement 95 g du polyester avec 5 g de noir de fumée. Le mélange est transféré dans un silo et de là, comme décrit dans l'exemple 1, dans une extrudeuse. Une analyse de la répartition du pigment dans le fil obtenu, d'environ 4 mm de diamètre, au commencement au milieu et vers la fin du chargement, indique une concentration parfaitement constante du pigment.

Exemple 3. — On fond des copeaux de polycaprolactame de dimensions $3 \times 3 \times 3$ mm comme décrit dans l'exemple 1, on transforme en filament et on découpe en morceaux de 0,5 à 1 mm de longueur, 90 g de ce polymère à l'état de fine division sont mélangés avec soin avec 10 g d'oxyde de titane et transférés dans un silo. A l'aide d'un distributeur à vibration, on envoie le mélange dans une extrudeuse comme décrit dans l'exemple 1 et on forme en un filament. Une analyse du filament obtenu, exécutée comme décrit dans l'exemple 1, indique une répartition homogène du pigment dans la résine synthétique, que l'échantillon ait été pris au début ou à la fin de l'opération de filage.

Exemple 4. — On fond d'abord comme décrit dans l'exemple 1 des copeaux de polyhexaméthylène adipamide puis on transforme en filaments et on découpe. On mélange avec soin 98 parties du polycondensat obtenu, à l'état de fine division, avec 2 parties de sulfure de cadmium, et on transfère dans un silo. Le mélange est ensuite introduit dans une extrudeuse et mis sous la forme d'une bande épaisse d'environ 5 mm. Ici également la prise d'échantillon n'indique aucune différence dans la répartition du pigment contenu dans le produit final.

Exemple 5. — On fond comme décrit dans l'exemple 1 des copeaux de téraphthalate de polyéthylène glycol de dimensions $3 \times 3 \times 3$ mm, on transforme en filaments et on découpe. On mélange avec soin 97 parties du polyester à l'état de fine division avec 3 parties d'oxyde de chrome, on transfère le mélange dans un silo puis dans une extrudeuse de laboratoire. Le bondon obtenu, d'environ 4 à 5 mm de diamètre, est pigmenté d'une manière parfaitement régulière, comme le montrent les analyses d'échantillons effectuées comme décrit dans l'exemple 1.

RÉSUMÉ

Procédé de préparation de résines pigmentées à haut poids moléculaire dans lequel on met la résine sous forme de fibres ou de filaments, on la soumet à une division physique et on mélange avec un pigment à l'état de fine division, remarquable notamment par les points suivants, considérés séparément ou en combinaisons :

1^o On met le polymère sous forme de particules de dimensions comprises entre 0,05 et 0,5 mm, de préférence de 0,1 mm; on mélange avec le pigment, et on envoie ensuite dans un dispositif de fusion connu en soi;

2^o On utilise comme pigments des pigments minéraux, métalliques et/ou organiques;

3^o On utilise comme pigments minéraux par exemple l'oxyde de titane, l'oxyde de zinc, le sulfure de cadmium, le lithopone, les oxydes de fer, les oxydes de chrome, le noir de fumée; comme pigments métalliques la poudre de plomb ou la poudre de zinc, par exemple, et comme pigments organiques les phthalocyanines, par exemple;

4^o On utilise comme pigments des pigments fluorescents, éventuellement en mélange avec d'autres pigments comme l'oxyde de titane;

5^o On utilise de préférence comme résines synthétiques des polycondensats linéaires fibrogènes;

[1.467.732]

— 4 —

6^o On utilise comme polycondensat du téréphthalate de polyéthylène glycol;

7^o On utilise comme polycondensat des polyamides linéaires, par exemple du polycaprolactame, de la polyhexaméthylène adipamide, de la polyundécanamide et/ou du polylaurolactame;

8^o On effectue la division physique de la résine synthétique et le mélange avec le pigment dans l'air et/ou en atmosphère de gaz inerte;

9^o On introduit en outre dans le mélange de polymère et de pigments d'autres additifs tels que des azurants optiques, des stabilisants à la lumière

et/ou à la chaleur, des agents ignifugeants, des matières de charge ou des agents d'étirage;

10^o On prépare d'abord un concentré à partir de la résine synthétique finement divisée et du pigment et on ajoute ce concentré au polymère à pigmenter.

Société dite :

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

Par procuration :

G. BEAU DE LOMÉNIE, André ARMENGAUD, G. HOUSSARD,
J.-F. BOISSEL, M. DE HAAS

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15^e).